

**COMPOSITION FOR FORMATION OF POROUS FILM, PRODUCTION OF
COMPOSITION, PROCESS FOR FORMING POROUS FILM AND POROUS FILM****Publication number:** JP2000038509**Publication date:** 2000-02-08**Inventor:** TAKAHASHI MASAYUKI; KUROSAWA TAKAHIKO;
GOTO KOHEI**Applicant:** JSR CORP**Classification:**

- International: B05D7/24; C08J9/26; C08L33/06; C08L83/04;
C09D5/25; C09D7/12; C09D133/06; C09D183/04;
B05D7/24; C08J9/00; C08L33/00; C08L83/00;
C09D5/25; C09D7/12; C09D133/06; C09D183/04;
(IPC1-7): C08L83/04; B05D7/24; C08J9/26; C08L33/06;
C09D5/25; C09D7/12; C09D133/06; C09D183/04

- European:**Application number:** JP19990000748 19990105**Priority number(s):** JP19990000748 19990105; JP19980135783 19980518**Report a data error here****Abstract of JP2000038509**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for the formation of a porous film that is excellent in dielectric characteristics, adhesion, uniformity of film or the like and a process for forming the porous film by curing the composition. **SOLUTION:** This composition for the formation of a porous film comprises (A) both or either one of a hydrolyzate of and a partial condensation product of the compound represented by the following formula (wherein R1 and R2, which may be the same or different, represent each independently a monovalent organic group; and (n) represents an integer of 0-2), (B) a metal chelate compound and (C) a polymer produced by polymerizing a monomer containing both or either one of an acrylate and a methacrylate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-38509

(P2000-38509A)

(43)公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y
C 0 8 J 9/26	1 0 2	C 0 8 J 9/26	1 0 2
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-748

(22)出願日 平成11年1月5日(1999.1.5)

(31)優先権主張番号 特願平10-135783

(32)優先日 平成10年5月18日(1998.5.18)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 高橋 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 黒澤 孝彦

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(54)【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物、該組成物の製造方法、膜の形成方法および多孔質膜

(57)【要約】

【目的】 誘電率特性、密着性、塗膜の均一性等に優れた多孔質膜を形成するための組成物ならびに該組成物を硬化して得られる多孔質膜の製造方法を得る。

【構成】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方



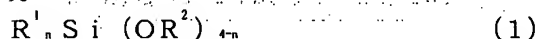
(R¹ および R² は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、nは0~2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルまたはいずれか一方を含むモノマーを重合してなる重合体を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方



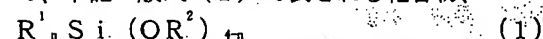
(R^1 および R^2 は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、 n は0~2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルまたはいずれか一方を含むモノマーを重合してなる重合体を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物。

【請求項2】 (C) 成分である重合体がアルコキシシリル基を有することを特徴とする請求項1記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項3】 アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルまたはいずれか一方を含むモノマーを重合してなり、かつアルコキシシリル基を有する重合体の存在下で、下記一般式(1)で表される化合物、



(R^1 および R^2 は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、 n は0~2の整数を表す。)ならびに金属キレート化合物を反応させることを特徴とする多孔質膜形成用組成物の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し加熱することを特徴とする多孔質膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1記載の組成物を硬化してなる多孔質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、誘電率特性、密着性、塗膜の均一性等に優れた多孔質膜形成用組成物ならびに該組成物を硬化して得られる多孔質膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子等における層間絶縁膜として、CVD法等の真空プロセスで形成されたシリカ(SiO_2)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきた。また半導体素子等の高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるオルガノポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子等のさらなる高集積化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率の層間絶縁膜材料が求められるようになってきた。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報に

は、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。かかる塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の有機系層間絶縁膜材料の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不十分であった。

【0004】本発明は、誘電率特性を改善し、下地に対する密着性等のバランスに優れた多硬質膜形成用組成物、該組成物を用いた多孔質膜の形成方法および多孔質膜を提供することを目的とする。以下、本発明を詳細に説明する。

【0005】本発明は、

(A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方



(R^1 および R^2 は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、 n は0~2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルまたはいずれか一方を含むモノマーを重合してなる重合体(以下、「アクリル系重合体」という)を含むことを特徴とする多孔質膜形成用組成物、該組成物の製造方法、該組成物を基板に塗布し加熱することを特徴とする膜の製造方法、ならびに該製造方法により得られる多孔質膜を提供するものである。

【0006】(A) 成分

上記一般式(1)において1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において n が1または2のものを使用することが好ましい。一般式(1)で表されるアルキルアルコキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー n -プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリー n -ブトキシシラン、メチルトリー sec -ブトキシシラン、メチルトリー $tert$ -ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエ

トキシシラン、エチルトリー-n-プロボキシシラン、エチルトリイソプロボキシシラン、エチルトリー-n-プトキシシラン、エチルトリー-sec-プトキシシラン、エチルトリー-tert-プトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリー-n-プロボキシシラン、n-プロピルトリイソプロボキシシラン、n-プロピルトリー-n-プトキシシラン、n-プロピルトリー-sec-プトキシシラン、n-プロピルトリー-tert-プトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリー-n-プロボキシシラン、イソプロピルトリイソプロボキシシラン、イソプロピルトリー-n-プトキシシラン、イソプロピルトリー-sec-プトキシシラン、イソプロピルトリー-tert-プトキシシラン、イソプロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリー-n-プロボキシシラン、n-ブチルトリイソプロボキシシラン、n-ブチルトリー-n-プトキシシラン、n-ブチルトリー-sec-プトキシシラン、n-ブチルトリー-tert-プトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリー-n-プロボキシシラン、sec-ブチルトリイソプロボキシシラン、sec-ブチルトリー-n-プトキシシラン、sec-ブチルトリー-sec-プトキシシラン、sec-ブチルトリー-tert-プトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリー-n-プロボキシシラン、tert-ブチルトリー-n-プトキシシラン、tert-ブチルトリー-sec-プトキシシラン、tert-ブチルトリー-tert-プトキシシラン、tert-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリー-n-プロボキシシラン、フェニルトリイソプロボキシシラン、フェニルトリー-n-プトキシシラン、フェニルトリー-sec-プトキシシラン、フェニルトリー-tert-プトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-プロボキシシラン、ジメチルジイソプロボキシシラン、ジメチルジ-n-プトキシシラン、ジメチルジ-sec-プトキシシラン、ジメチルジ-tert-プトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ-n-プロボキシシラン、ジエチルジイソプロボキシシラン、ジエチルジ-n-プトキシシラン、ジエチルジ-sec-プトキシシラン、ジエチルジ-tert-プトキシシラン、ジエチ

ルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-プロボキシシラン、ジ-n-プロピルジイソプロボキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-プトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-sec-プトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-tert-プトキシシラン、ジ-n-プロピルジフェノキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジ-n-プロボキシシラン、ジイソプロピルジイソプロボキシシラン、ジイソプロピルジ-n-プトキシシラン、ジイソプロピルジ-sec-プトキシシラン、ジイソプロピルジ-tert-プトキシシラン、ジイソプロピルジフェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-プロボキシシラン、ジ-n-ブチルジイソプロボキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-プトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-sec-プトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-tert-プトキシシラン、ジ-n-ブチルジフェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-n-プロボキシシラン、ジ-sec-ブチルジイソプロボキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-n-プトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-sec-プトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-tert-プトキシシラン、ジ-sec-ブチルジフェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-n-プロボキシシラン、ジ-tert-ブチルジイソプロボキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-n-プトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-sec-プトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-tert-プトキシシラン、ジ-tert-ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ-n-プロボキシシラン、ジフェニルジイソプロボキシシラン、ジフェニルジ-n-プトキシシラン、ジフェニルジ-sec-プトキシシラン、ジフェニルジ-tert-プトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等の1種または2種以上が挙げられる。

【0007】本発明の膜形成用組成物において、上記一般式(1)で表される化合物のうち、n=1のアルキルトリアルコキシシランを使用することが特に好ましく、さらに、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニル

【0008】(B) 成分

$$R^3M(OR^4)_{s-t} \quad (2)$$

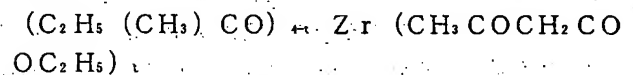
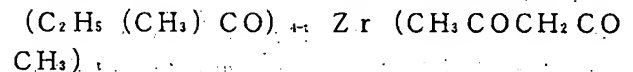
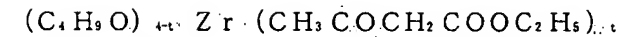
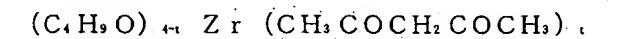
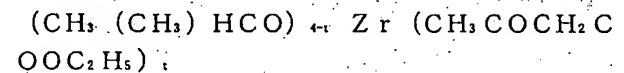
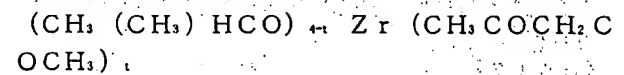
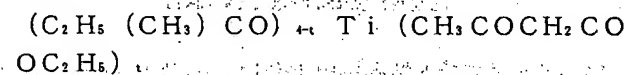
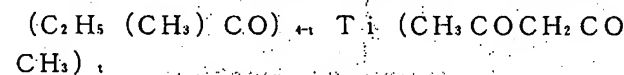
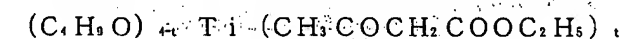
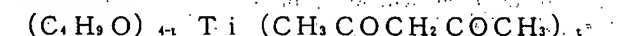
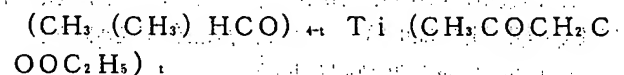
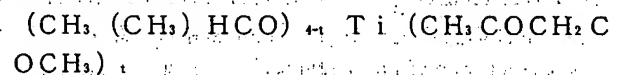
(2) の R' においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。一般式 (2) の M はチタン、ジルコニウム、アルミニウム、スズ、アンチモン、ニオブ、タンタル、鉛などが挙げられるが、これらのうち M はチタンまたはジルコニウムであることが好ましい。M がチタンまたはジルコニウムである

(アセチルアセトナート) チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-

10 タン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*tert*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノイソプロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*tert*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) チタン、等のチタンキレート化合物; トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリイソプロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*tert*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*tert*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノイソプロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*tert*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、

ウム、モノ-tert-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリイソプロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノイソプロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-tert-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物等の1種または2種以上が挙げられる。

【0009】金属キレートとしては、特に下記の構造の化合物が好ましい。



【0010】また、一般式(2)で表されるキレート化合物の使用量は、(A)成分である一般式(1)で表されるアルキルアルコキシランの加水分解物および/またはその部分縮合物100g(固形物換算)に対して、通常、0.5~300mmol、好ましくは、0.5~200mmol、より好ましくは1~100mmolの範囲内の値である。

【0011】一般式(2)で表される金属キレート化合物の使用量が0.5~300mmolの範囲内の値であれば、硬化後の塗膜厚さが均一となり、また、硬化後の塗膜の誘電率を低くすることができるためである。本発明の多孔質膜形成用組成物中において、金属キレート化合物は前記(A)成分および後述する(C)成分と反応した状態で存在することが好ましい。

【0012】(C)成分

本発明においてアクリル系重合体を構成するアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルなどを挙げることができる。アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシルなどの炭素数1~6のアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシルなどの炭素数1~6のアルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、メタクリル酸メトキシメチル、メタクリル酸エトキシエチルなどを挙げることができる。これらの中でも、メタクリル酸アルキルエステルを使用することが好ましく、特にメタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチルなどを使用することが好ましい。

【0013】本発明において、アクリル系重合体は上記モノマーにアルコキシシリル基を有するモノマーを共重合してなることが好ましい。アルコキシシリル基を有するモノマーとしては、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-[トリ(メトキシエト

キシ) シリル] プロピル、メタクリル酸 3- (メチルジメトキシシリル) プロピル、メタクリル酸 3- (メチルジエトキシシリル) プロピルなどを挙げることができる。アルコキシシリル基を有するモノマーはアクリル系重合体を構成する全モノマーに通常、0.5~10モル%、好ましくは1~7モル%の割合で含まれる。本発明においてアクリル系重合体は、上記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびアルコキシシリル基を有するモノマー以外のラジカル重合性モノマーを40モル%以下共重合していてもよい。ラジカル重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、メチルビニルケトンなどの不飽和ケトン、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族化合物などを挙げることができる。本発明において、アクリル系重合体のポリスチレン換算数平均分子量は1000~10000、好ましくは1000~2000である。(C)成分の使用量は、(A)成分に対して通常5~100重量%である。なおここで、

(A)成分は(A)成分が完全に縮合したものに換算する。(C)成分の使用割合が5重量%未満では、誘電率を下げる効果は小さく、100重量%以上では機械的強度が低下する。本発明の多孔質膜形成用組成物において、(C)成分が前記アルコキシシリル基などの加水分解性基を有する場合には、(C)成分の一部または全部が前記(A)成分および(B)成分もしくはいずれか一方と反応した状態で組成物中に存在することが好ましい。

(D)成分

本発明では、通常上記(A)~(C)成分を有機溶媒に溶解して使用する。本発明で使用する有機溶媒は、沸点が250℃未満の有機溶媒が好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、エチレングリコール等の多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテートエーテル溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチ

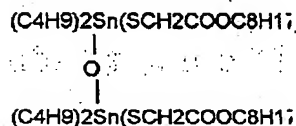
ルプロピオネート等のカルボン酸エステル系溶媒等の1種単独または2種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0014】また、本発明において、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、メチルアミルケトン、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルを溶媒として用いると、塗布性に優れるため、これらの溶媒を使用することが特に好ましい。本発明において沸点250℃未満の有機溶媒の使用量は、

(A)成分、(B)成分および(C)成分の総和量の0.3~2.5倍量(重量)の範囲である。

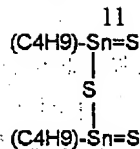
【0015】本発明においては、上記(A)~(D)成分以外に硬化触媒を使用することもできる。硬化触媒としては、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸等のアルカリ金属塩：水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、りん酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物；エチレンジアミン、1, 6-ヘキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン等のアミン類や、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン類；3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン化合物； $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17})_2$ 、 $Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 等のカルボン酸型有機スズ化合物； $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、

【0016】



等のメルカプチド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn=S$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=S$ 、

【0017】



【0018】等のスルフィド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn=O$ 、 $(C_6H_{17})_2Sn=O$ 等の酸化物型有機錫酸化物と、エチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物等の有機錫化合物等を挙げることができる。

【0019】本発明の多孔質膜形成用組成物は、前記一般式(1)で表される化合物、前記一般式(2)で表される化合物およびアクリル系重合体を溶剤に溶解し、その溶液に水を添加して反応させることにより製造することができる。ここで、水の使用量は上記一般式(1)で表される化合物が有するR' O-で表される基1モル当たり、0.3~1.2モル、好ましく、0.3~0.6モルである。添加する水の量が0.3~1.2モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下するおそれがなく、また、多孔質膜形成用組成物の保存安定性が低下するおそれも少ないためである。本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられ、塗布方法としてはスピコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。ここで、形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常0.2~20 μ mである。ついで、形成された塗膜を加熱するが、このときの加熱温度は(C)成分および必要により使用される(E)成分が有する沸点または分解温度未満の温度である。本発明では、(A)成分および(B)成分の硬化膜が細孔を有するように塗膜の加熱条件を選定する必要がある。この加熱方法としては、形成した塗膜を前記(C)成分の沸点または分解温度未満の温度で加熱して(A)成分および(B)成分を一部硬化させ、ついで前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、多孔性の硬化物とする方法などが挙げられる。通常、(C)成分の沸点または分解温度は250~400℃であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。

【0020】また、本発明の膜の製造方法において、多孔質膜形成用組成物を減圧状態で加熱するが、好ましくは0.5 torr以下の減圧状態で加熱することである。このような減圧状態で多孔質膜形成用組成物を加熱(反応)することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。なお、減圧状態は、一例として真空オーブンをを用いて達成することができる。

【0021】また、本発明の膜の製造方法において、多孔質膜形成用組成物を不活性ガス中で加熱するが、この

不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス、などを挙げることができるが、好ましくは窒素(窒素雰囲気を含む)中が好ましい。本発明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば5 ppm以下の値となるように使用することが好ましい。このように不活性ガス中で加熱(反応)することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。すなわち、加熱時における周囲の酸素濃度を低下させることにより、当該膜の熱酸化による劣化が抑制され、当該膜の誘電率をより低い値とすることができる。本発明の組成物を本発明の方法によって加熱して得られた膜は、通常100 nm以下の細孔を有し、空隙率は5~70%である。また膜の誘電率は、通常、2.5~1.2である。本発明の膜は、絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

【0022】

【実施例】以下、この発明の実施の形態を、実施例に基づいて説明する。但し、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0023】製造例1 アクリル系重合体の合成(1) 1.00mlフラスコにメタクリル酸イソブチル18.32g、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル1.68g、アゾイソブチロニトリル(AIBN)0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよび3-メトキシメチルプロピオネート3.0gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80℃のオイルバスで加熱しながら、7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が4830、重量平均分子量が8900であった。

【0024】製造例2 アクリル系重合体の合成(2) 1.00mlフラスコにメタクリル酸エチル17.95g、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル2.05g、AIBN0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよび3-メトキシメチルプロピオネート3.0gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80℃のオイルバスで加熱しながら、7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が4870、重量平均分子量が8880であった。

【0025】製造例3 アクリル系重合体の合成(3) 1.00mlフラスコにメタクリル酸イソブチル19.0g、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル1.0g、AIBN0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよびプロピレングリコールモノプロピルエーテル3.0gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80℃のオイルバスで加熱しながら、7

時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が5450、重量平均分子量が10140であった。

【0026】実施例1

製造例1で得たアクリル系重合体溶液16.65g（固形分含量6.66g）、メチルトリメトキシシラン20.30g、テトライソプロポキシチタン/アセト酢酸エチルの1/2（モル比）混合物1.95gを3-メトキシメチルプロピオネート55.3gに溶解させた。この溶液を水浴で60℃に加熱し攪拌している中へ、水4.05gとγ-ブチロラクトン18.45gの混合物を1時間かけて滴下し、その後さらに1時間攪拌を続けた。得られた溶液をITO付きガラス基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレートにより80℃で5分、200℃で5分乾燥したのち真空下450℃で1時間焼成すると透明な塗膜が得られた。

【0027】実施例2

実施例1において、製造例1で得られたアクリル系重合体溶液の代りに製造例2で得られたアクリル系重合体溶液16.65g（固形分含量6.66g）を用いた以外は実施例1と同様に反応を行なった。得られた溶液をITO付きガラス基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレートにより80℃で5分、200℃で5分乾燥したのち真空下450℃で1時間焼成すると透明な塗膜が得られた。

【0028】実施例3

製造例3で得られたアクリル系重合体溶液16.65g（固形分含量6.66g）、メチルトリメトキシシラン17.25g、テトラメトキシシラン3.80g、テトライソプロポキシチタン/アセト酢酸エチルの1/2（モル比）混合物0.34gを1-プロポキシ-2-プロパノール47.7gに溶解させた。この溶液を水浴で60℃に加熱し攪拌している中へ、水4.32gと1-プロポキシ-2-プロパノール21.6gの混合物を1時間かけて滴下したのち4時間攪拌を続けた。その後、アセチルアセトン5.0gを加えてさらに30分間攪拌*

*した。次に40℃の水浴で加熱しながらロータリーエバポレーターで濃縮（10mmHg、10分間）して反応で発生したメタノールを除去し、濃縮時の重量減少分5.63gはプロピレングリコールモノプロピルエーテルで補った。得られた溶液をITO付きガラス基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレートにより80℃で5分、200℃で5分乾燥したのち真空下425℃で1時間焼成すると透明な塗膜が得られた。

【0029】（多孔質膜形成用組成物の評価）

1. 塗膜の均一性

得られた膜の外観を目視にて観察し、さらに、触針式表面粗さ計（日本真空技術（株）製、Dektak3030）を用いて、当該塗膜の表面粗さ（Ra）を測定した。そして、塗膜の外観および得られた表面粗さ（Ra）の結果から塗膜の均一性を、以下の基準で評価した。評価結果を表1に示す。

○：外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ（Ra）の値が200オングストローム未満。

△：外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ（Ra）の値が200オングストローム以上。

×：外観上、はじきやむらがある。

2. 誘電率

得られた膜に対して、周波数100kHzの周波数でいて、横河・ヒューレットパッカード（株）製HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いて当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

3. 空隙率

空隙率は空隙形成剤未添加のシリコンウェハーに塗工した塗膜との密度比較から次の計算式から求めた。

空隙率（%）＝100×{1－（空隙形成塗膜の密度／空隙形成剤未添加塗膜の密度）}。

なお、空隙形成塗膜とは本実施例で得られた膜を、空隙形成材未添加塗膜とは本実施例において（C）成分を添加しない以外は実施例と同様にして得た膜を示す。

【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
塗膜の均一性	○	○	○
誘電率	96	2.01	1.99
空隙率（%）	15	16	11

【0031】

【発明の効果】本発明の組成物を硬化して得られる膜

は、塗膜の均一性、誘電率特性に優れる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

C 0 9 D 7/12

133/06

183/04

識別記号

F I

C 0 9 D 7/12

133/06

183/04

ターマコード (参考)

Z